

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Specification to the Inventor's Certificate**

(21) 3735227/23-04

(22) 24.04.84

(46) 07.11.85 Bulletin No.41

(71) Institut gaza AN USSR

(72) V.M.Dmitriev

(53) 665.65 (088.8)

(56) SU Inventor's Certificate No.427978, Int.Cl. C 10 G 9/14, 1972

Smidovich E.V. Technology of Oil and Gas Refining. P.2. - M. Himiya, 1980, pages 114 to 124.

(54) (57) **METHOD FOR PRODUCING LOWER OLEFINS**, including pre-evaporating a petroleum fraction, mixing the same with a superheated diluent and subjecting the resulting mixture to thermal cracking, *characterized in that* in order to improve yield of target products and reduce coke formation, during said pre-evaporating a petroleum fraction is separated into a gas phase and a liquid phase, followed by mixing the gas phase with the superheated diluent and delivering the liquid phase to re-evaporation.

---

The present invention relates to the production of hydrocarbons, more particularly of ethylene and other lower olefins, by thermal cracking (pyrolysis), and is applicable in the petrochemical industry.

It is the object of the invention to improve yield of ethylene, to raise the sum of lower olefins, and to reduce coke formation in pyrolysis of wide fractions.

Example 1 (prior art). Pyrolysis of naphtha ( $\rho=0.703$ ;  $M=92.8$ ; 40-105°C fraction).

The feed is heated in a convection zone to 300°C and then mixed with steam superheated to 900°C in the 1:0.5 ratio. Due to the mixing, the temperature of the gas-steam mixture increases to 630°C. The mixture is then

subjected to high temperature heating and pyrolysis at  $870^{\circ}\text{C}$ . The soaking time is 0.11 seconds (s).

Pyrolysis of gas oil ( $\rho=0,818$ ;  $M=179.2$ ;  $160\text{-}255^{\circ}\text{C}$  fraction).

The feed is heated in a convection zone to  $300^{\circ}\text{C}$  and mixed with steam superheated to  $900^{\circ}\text{C}$  in the 1:0.7 ratio. Due to the mixing, the gas-steam mixture temperature increases to  $600^{\circ}\text{C}$ , the mixture is then subjected to high temperature heating and pyrolysis at  $830^{\circ}\text{C}$ . The soaking time is 0.22 s.

Pyrolysis of vacuum gas oil ( $\rho=0,913$ ;  $M=297.6$ ;  $225\text{-}520^{\circ}\text{C}$  fraction).

The feed is heated in a convection zone to  $300^{\circ}\text{C}$  and mixed with steam superheated to  $900^{\circ}\text{C}$  in the 1:1 ratio. Upon the mixing, the temperature of the gas-steam mixture increases to  $590^{\circ}\text{C}$ . The mixture is then subjected to high temperature heating and pyrolysis at  $800^{\circ}\text{C}$ . The soaking time is 0.35 s.

Example 2 (according to the present invention). Pyrolysis of naphtha ( $\rho=0,703$ ;  $M=92.8$ ;  $40\text{-}105^{\circ}\text{C}$  fraction).

The feed is pre-heated in three stages.

At the first stage, the feed is heated to  $65^{\circ}\text{C}$ , then the gas-steam mixture is separated into a gas phase and a liquid phase. The gas phase (narrow fraction with the boiling point range  $40\text{-}65^{\circ}\text{C}$ ) is mixed with steam superheated to  $900^{\circ}\text{C}$  in the feed-to-steam ratio 1:0.4, and the mixture is then subjected to high temperature heating at  $890^{\circ}\text{C}$ , during which the mixture decomposes, the soaking time being 0.08 s.

At the second stage, the liquid phase (the remained fraction with the boiling point range  $65\text{-}105^{\circ}\text{C}$ ) is heated to  $85^{\circ}\text{C}$ , then the mixture is separated into a gas phase and a liquid phase. The gas phase (narrow fraction with the boiling point range  $65\text{-}85^{\circ}\text{C}$ ) is mixed with steam superheated to  $900^{\circ}\text{C}$  in the feed-to-steam ratio 1:0.5 and the mixture is further subjected to high temperature heating at  $870^{\circ}\text{C}$ , during which it decomposes, the soaking time being 0.11 s.

At the third pre-heating stage, the remained liquid phase (the fraction with the boiling point range  $85\text{-}105^{\circ}\text{C}$ ) is heated to  $105^{\circ}\text{C}$  to complete evaporation thereof, mixed with steam superheated to  $900^{\circ}\text{C}$  in the feed-to-steam ratio 1:0.55, and the mixture is further subjected to high temperature heating at  $860^{\circ}\text{C}$  to decompose it, the soaking time being 0.15 s.

The cracked products are quenched to 550°C and mixed.

Pyrolysis of gas oil ( $\rho=0,818$ ;  $M=179.2$ ; 160-255°C fraction).

The feed is pre-heated in four stages. The temperature of the gas-steam mixture after each of the heating stages is 180, 205, 230 and 255°C, respectively. After the first three stages the gas phase is separated from the liquid phase. The gas phases (narrow fractions) are mixed with steam superheated to 900°C and subjected to further high temperature heating. The values of the feed-to-steam weight ratio, the high-temperature heating (pyrolysis) and the soaking time are as follows: for the first 160-180°C narrow fraction: 1:0.6, 855°C, 0.15 s; for the second 180-205°C narrow fraction: 1:0.65, 845°C, 0.19 s; for the third 205-230°C narrow fraction: 1:0.7, 830°C, 0.21 s; for the forth 230-255°C narrow fraction: 1:0.8, 815°C, 0.24 s. Pyrolysis products from all of the four narrow fractions are quenched to 500°C and mixed.

Pyrolysis of vacuum gas oil ( $\rho=0,913$ ;  $M=297.6$ ; 225-500°C fraction).

The feed is pre-heated in eight stages. The temperature of the gas-steam mixture after each of the heating stages is 260, 300, 335, 370, 410, 450, 490 and 530°C, respectively. After the first seven stages the gas phase is separated from the liquid phase. The gas phases (narrow fractions) are mixed with steam superheated to 900°C and subjected to further high temperature heating. The values of the feed-to-steam weight ratio, the high-temperature heating (pyrolysis) and the soaking time are as follows: for the first 225-260°C narrow fraction: 1:0.8, 820°C, 0.23 s; for the second 260-300°C narrow fraction: 1:0.8, 215°C, 0.25 s; for the third 300-335°C narrow fraction: 1:0.85, 810°C, 0.29 s; for the forth 335-370°C narrow fraction: 1:0.95, 805°C, 0.31 s; for the fifth 370-410°C narrow fraction: 1:1, 800°C, 0.33 s; for the sixth 410-450°C narrow fraction: 1:1, 790°C, 0.35 s; for the seventh 450-490°C narrow fraction: 1:1.2, 785°C, 0.37 s; and for the eighth 490-520°C narrow fraction: 1:1.3, 785°C, 0.37 s. Pyrolysis products from all of the eight narrow fractions are quenched to 450°C and mixed.

Table below lists the resulting cracking balance in the prior art and the invented method.

As seen from the pyrolysis results of the tested feed types, the method in accordance with the invention improves the yield of ethylene, raises the sum of lower olefins, and reduces coke formation in gasoline pyrolysis by 4.30; 3.18 and 0.45% (abs), respectively; in gas oil pyrolysis by 4.28; 4.12 and 0.70% (abs), respectively; in vacuum gas oil pyrolysis by 3.83; 4.24 and 1.34% (abs), respectively.

Table 1

Pyrolysis product	Product yield, wt.% by method					
	Gasoline (40-105°C fraction)		Gas oil (160-255°C fraction)		Vacuum gas oil (225-520°C fraction)	
	Prior art	Invention	Prior art	Invention	Prior art	Invention
H <sub>2</sub>	1.34	1.30	1.16	1.20	1.17	1.18
CH <sub>4</sub>	13.90	12.03	10.04	10.0	8.41	8.02
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.70	5.10	1.80	1.72	2.74	3.11
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	29.46	33.76	28.20	32.48	19.15	22.98
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.69	0.43	0.49	0.39	0.26	0.22
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.48	0.41	0.38	0.21	0.22	0.17
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	18.40	19.82	14.60	15.78	10.13	10.90
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0.41	0.29	0.41	0.18	0.22	0.22
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	3.97	3.50	4.97	4.60	4.62	4.69
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	5.92	6.19	5.22	5.21	7.01	6.90
CO+CO <sub>2</sub>	0.33	0.50	0.94	0.56	0.75	0.42
Total of gas to °C	78.60	83.30	68.21	72.33	57.67	58.91
Sum of lower olefins and butadiene	59.45	63.27	52.99	58.07	40.91	45.47
Pyrolytic gasoline (fraction below 200°C)	19.11	15.47	19.24	17.28	20.48	21.12
Heavy oil fuel (fraction above 200°C)	1.74	1.10	11.65	10.19	23.03	19.49
Coke	0.55	0.10	0.90	0.20	1.82	0.48
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1189871 A

(51) 4 C 10 G 9/00, 9/06, 9/14

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3735227/23-04

(22) 24.04.84

(46) 07.11.85. Бюл. № 41

(71) Институт газа АН УССР

(72) В.М.Дмитриев

(53) 665.65 (088.8)

(56) Авторское свидетельство СССР  
№ 427978, кл. С 10 G 9/14, 1972.

Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч.2. - М.: Химия, 1980, с. 114-124.

(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКИХ  
ОЛЕФИНОВ путем предварительного

испарения нефтяной фракции, последующего смешения ее с перегретым разбавителем и дальнейшего высокотемпературного разложения полученной смеси, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевых продуктов и снижения коксообразования, предварительное испарение нефтяной фракции ведут с отделением газовой фазы от жидкой с последующим смешением перегретого разбавителя с газовой фазой и подачей жидкой фазы на повторное испарение.

SU (11) 1189871 A

Изобретение относится к получению углеводородов, в частности этилена и других низших олефинов, термическим крекингом (пиролизом) и может быть использовано в нефтехимической промышленности.

Цель изобретения - увеличение выхода этилена и других низших олефинов и сокращение коксообразования при пиролизе широких нефтяных фракций.

Пр и м е р 1 (известный). Пиролиз прямогонного бензина ( $\rho = 0,703$ ;  $M = 92,8$ ; фракция  $40-105^\circ\text{C}$ ).

Сырье нагревают в конвективной зоне до  $300^\circ\text{C}$  и затем смешивают с перегретым до  $900^\circ\text{C}$  водяным паром в соотношении  $1:0,5$ . За счет смешения температура парогазовой смеси возрастает до  $630^\circ\text{C}$ . Затем смесь подвергают высокотемпературному нагреву и пиролизу при  $870^\circ\text{C}$ . Время контакта  $0,11$  с.

Пиролиз газойля ( $\rho = 0,818$ ;  $M = 179,2$ ; фракция  $160-255^\circ\text{C}$ ).

Сырье нагревают в конвективной зоне до  $300^\circ\text{C}$  и затем смешивают с перегретым до  $900^\circ\text{C}$  водяным паром в соотношении  $1:0,7$ . За счет смешения температура парогазовой смеси возрастает до  $600^\circ\text{C}$ , затем смесь подвергают высокотемпературному нагреву и пиролизу при  $830^\circ\text{C}$ . Время контакта  $0,22$  с.

Пиролиз вакуумного газойля ( $\rho = 0,913$ ;  $M = 297,6$ ; фракция  $225-520^\circ\text{C}$ ).

Сырье нагревают в конвективной зоне до  $300^\circ\text{C}$  и смешивают с перегретым до  $900^\circ\text{C}$  водяным паром в соотношении  $1:1$ . Температура парогазовой смеси после смешения  $590^\circ\text{C}$ . Затем смесь подвергают высокотемпературному нагреву и пиролизу при  $800^\circ\text{C}$ . Время контакта  $0,35$  с.

Пр и м е р 2 (предлагаемый). Пиролиз прямогонного бензина ( $\rho = 0,703$ ;  $M = 92,8$ ; фракция  $40-105^\circ\text{C}$ ).

Сырье подвергают предварительному нагреву в три этапа.

На первом этапе производят нагрев до  $65^\circ\text{C}$ , после чего парожидкостную смесь разделяют на газовую и жидкую фазы. Газовую фазу (узкую фракцию с пределами выпаривания  $40-65^\circ\text{C}$ ) смешивают с перегретым до  $900^\circ\text{C}$  водяным паром в соотношении сырье : водяной пар  $1:0,4$  и смесь затем

подвергают дальнейшему высокотемпературному нагреву до  $890^\circ\text{C}$ , во время которого происходит ее разложение, время контакта  $0,08$  с.

Жидкую фазу (оставшуюся фракцию с пределами кипения  $65-105^\circ\text{C}$ ) на втором этапе предварительного нагрева нагревают до  $85^\circ\text{C}$ , затем смесь разделяют на газовую и жидкую фазы. Газовую фазу (узкую фракцию с пределами выпаривания  $65-85^\circ\text{C}$ ) смешивают с перегретым до  $900^\circ\text{C}$  водяным паром в соотношении сырье : водяной пар  $1:0,5$  и затем смесь подвергают дальнейшему высокотемпературному нагреву до  $870^\circ\text{C}$ , во время которого происходит ее разложение, время контакта  $0,11$  с.

Оставшуюся жидкую фазу (фракцию с пределами кипения  $85-105^\circ\text{C}$ ) на третьем этапе предварительного нагрева нагревают до  $105^\circ\text{C}$ , в результате чего она полностью испаряется, смешивают с перегретым до  $900^\circ\text{C}$  водяным паром в соотношении сырье : водяной пар  $1:0,55$  и затем смесь подвергают дальнейшему высокотемпературному нагреву до  $860^\circ\text{C}$ , в результате чего происходит ее разложение, время контакта  $0,15$  с.

Продукты разложения подвергают закалочному охлаждению до  $550^\circ\text{C}$  и смешивают.

Пиролиз газойля ( $\rho = 0,818$ ,  $M = 179,2$ , фракция  $160-255^\circ\text{C}$ ).

Предварительный нагрев сырья осуществляют в 4 этапа. Температура парожидкостной смеси после каждого этапа нагрева соответственно составляет  $180$ ,  $205$ ,  $230$  и  $255^\circ\text{C}$ . После первых трех этапов производят разделение газовой и жидкой фаз. Газовые фазы (узкие фракции) смешивают с перегретым до  $900^\circ\text{C}$  водяным паром и подвергают дальнейшему высокотемпературному нагреву. Значение массового соотношения сырье : водяной пар высокотемпературного нагрева (пиролиза) и времени контакта следующие: для I узкой фракции  $160-180^\circ\text{C}$  -  $1:0,6$ ,  $855^\circ\text{C}$ ,  $0,15$  с; для II узкой фракции  $180-205^\circ\text{C}$  -  $1:0,65$ ,  $845^\circ\text{C}$ ,  $0,19$  с; для III узкой фракции  $205-230^\circ\text{C}$  -  $1:0,7$ ,  $830^\circ\text{C}$ ,  $0,21$  с; для IV узкой фракции  $230-255^\circ\text{C}$  -  $1:0,8$ ,  $815^\circ\text{C}$ ,  $0,24$  с. Продукты пиролиза всех четырех узких фракций подвергают

ют закалочному охлаждению до 500°C и смешивают.

Пиролиз вакуумного газойля ( $\rho = 0,913$ ,  $n = 297,6$ , фракция 225-500°C).

Предварительный нагрев сырья осуществляют в восемь этапов. Температура парожидкостной смеси после каждого этапа нагрева соответственно составляет 260, 300, 335, 370, 410, 450, 490 и 520°C. После первых семи этапов производят разделение газовой и жидкой фаз. Газовые фазы (узкие фракции) смешивают с перегретым до 900°C водяным паром и подвергают дальнейшему высокотемпературному нагреву. Значения весового соотношения сырья: водяной пар, высокотемпературного нагрева (пиролиза) и времени контакта следующие: для I узкой фракции 225-260°C - 1:0,8, 820°C, 0,23 с; для II узкой фракции 260-300°C - 1:0,8, 215°C, 0,25 с; для III узкой фракции 300-335°C - 1:0,85, 810°C, 0,29 с; для IV узкой фракции 335-370°C -

1:0,95, 805°C, 0,31 с; для V узкой фракции 370-410°C - 1:1, 800°C, 0,33 с; для VI узкой фракции 410-450°C - 1:1, 790°C, 0,35 с; для VII узкой фракции 450-490°C - 1:1,2, 785°C, 0,37 с; для VIII узкой фракции 490-520°C - 1:1,3, 785°C, 0,37 с. Продукты пиролиза всех восьми узких фракций подвергают закалочному охлаждению до 450°C и смешивают.

Результативный баланс разложения по известному и предлагаемому примерам представлен в таблице.

Из приведенных в таблице результатов пиролиза изученных видов сырья видно, что предлагаемый способ позволяет повысить выходы этилена и суммы низших олефинов и снизить коксообразование при пиролизе бензина на 4,30; 3,18 и 0,45 абс.% соответственно; при пиролизе газойля на 4,28; 4,12 и 0,70 абс.% соответственно; при пиролизе вакуумного газойля на 3,83; 4,24 и 1,34 абс.% соответственно.

Выход продукта, мас.% по способу

Продукт пиролиза	Бензин (фракция 40-105°C)		Газойль (фракция 160-255°C)		Вакуумный газойль (фракция 225-520°C)	
	известному	предлагаемому	известному	предлагаемому	известному	предлагаемому
H <sub>2</sub>	1,34	1,30	1,16	1,20	1,17	1,18
CH <sub>4</sub>	13,90	12,03	10,04	10,0	8,41	8,02
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,70	5,10	1,80	1,72	2,74	3,11
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	29,46	33,76	28,20	32,48	19,15	22,98
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,69	0,43	0,49	0,39	0,26	0,22
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,48	0,41	0,38	0,21	0,22	0,17
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	18,40	19,82	14,60	15,78	10,13	10,90
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0,41	0,29	0,41	0,18	0,22	0,22
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3,97	3,50	4,97	4,60	4,62	4,69
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5,92	6,19	5,22	5,21	7,01	6,90
CO+CO <sub>2</sub>	0,33	0,50	0,94	0,56	0,74	0,52

1189871

Продолжение таблицы

Продукт пиролиза	Выход продукта, мас. % по способу					
	Бензин (фракция 40-105°C)		Газойль (фракция 160-255°C)		Вакуумный газойль (фракция 225-520°C)	
	Извест- ному	предла- гаемому	извест- ному	предла- гаемому	извест- ному	предла- гаемому
Всего га- за до 5°C	78,60	83,30	68,21	72,33	54,67	58,91
Сумма низ- ших олефи- нов и бу- тадиен	59,45	63,27	52,99	58,07	40,91	45,47
Пиробен- зин (фракция до 200°C)	19,11	15,47	19,24	17,28	20,48	21,12
Тяжелое топливо (фракция свыше 200°C)	1,74	1,10	11,65	10,19	23,03	19,49
Кокс	0,55	0,10	0,90	0,20	1,82	0,48
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Редактор Н. Гунько      Составитель Р. Абдульманов  
Техред М. Надь      Корректор М. Самборская

Заказ 6930/26      Тираж 545      Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4